

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
12 août 2004 (12.08.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/067611 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08J 5/22, C08L 101/12, H01M 8/10

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/050025

(22) Date de dépôt international :  
22 janvier 2004 (22.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/00726 23 janvier 2003 (23.01.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31-33 rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : VALLE,  
Karine [FR/FR]; 59 rue Origet, F-37000 Tours (FR).  
BELLEVILLE, Philippe [FR/FR]; 25 rue Charles Gilles,  
F-37000 Tours (FR). SANCHEZ, Clément [FR/FR];  
9 résidence du château de Courcelles, F-91100 Gif Sur  
Yvette (FR).

(74) Mandataire : AUDIER, Philippe; c/o BREVATOME, 3,  
rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIAL CONTAINING A MINERAL MESOPOROUS PHASE AND AN OR-  
GANIC PHASE, A MEMBRANE AND FUEL CELL

(54) Titre : MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE COMPRENANT UNE PHASE MINERALE MESOPO-  
REUSE ET UNE PHASE ORGANIQUE, MEMBRANE ET PILE A COMBUSTIBLE

(57) Abstract: The inventive organic-inorganic hybrid material comprises two phases: a first mineral phase containing a mesoporous  
structures open porosity array and a second organic phase containing an organic polymer. The inventive membrane and electrode  
contain said material. The inventive fuel cell comprises at least on said membrane and/or at least one said electrode. A method for  
producing said material is also disclosed.

(57) Abrégé : Matériau hybride organique-inorganique comprenant deux phases : une première phase minérale comprenant un  
réseau mésoporeux structuré à porosité ouverte ; et une deuxième phase organique comprenant un polymère organique. Membrane  
et électrode comprenant ce matériau. Pile à combustible comprenant au moins une telle membrane et/ou au moins une telle électrode.  
Procédé de préparation dudit matériau hybride.

WO 2004/067611 A1

**MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE  
COMPRENANT UNE PHASE MINERALE MESOPOREUSE  
ET UNE PHASE ORGANIQUE,  
MEMBRANE ET PILE A COMBUSTIBLE**

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne un matériau hybride organique-inorganique comprenant une phase minérale mésoporeuse et une phase organique.

L'invention concerne, en outre, une membrane et une électrode comprenant ce matériau.

L'invention a trait également à une pile à combustible comprenant au moins une telle membrane et/ou au moins une telle électrode.

L'invention est relative enfin à un procédé de préparation du matériau hybride organique-inorganique.

Le domaine technique de l'invention peut être défini, de manière générale, comme celui des matériaux poreux et plus particulièrement des matériaux dits mésoporeux.

Plus précisément, l'invention se situe dans le domaine des matériaux mésoporeux destiné à des utilisations en électrochimie, en particulier dans les piles à combustibles, telles que les « PEMFC » (« Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell », en anglais ).

On sait qu'un des éléments essentiels des piles à combustible, par exemple celles utilisées dans le secteur de l'automobile et de la téléphonie portable est la membrane échangeuse protonique.

Ces membranes structurent le cœur de la pile à combustible et doivent par conséquent présenter de bonnes performances en conduction protonique, ainsi qu'une faible perméabilité aux gaz réactants ( $H_2/O_2$ ).

5 Les propriétés des matériaux qui constituent les électrolytes solides polymériques formant ces membranes et qui doivent résister à des milliers d'heures de fonctionnement de la pile, sont essentiellement la stabilité chimique, et la résistance à l'hydrolyse et à  
10 l'oxydation, notamment la résistance hydrothermale, et une certaine flexibilité mécanique.

Les membranes préparées à partir d'ionomères perfluorés, particulièrement le Nafion®, remplissent ces exigences pour des températures de fonctionnement  
15 inférieures à 90°C.

Cette température est cependant insuffisante pour permettre l'intégration des piles à combustible comprenant de telles membranes dans un véhicule. Cette intégration suppose en effet l'augmentation de la  
20 température de fonctionnement vers 100-150°C dans le but d'accroître le rendement de conversion courant/énergie et donc l'efficacité de la pile, mais également d'améliorer le contrôle de la gestion thermique en diminuant le volume du radiateur.

25 Par ailleurs, l'efficacité conductrice des membranes protoniques est fortement liée à la présence d'eau dans le milieu. Or à des températures supérieures à 100°C, l'eau est rapidement évacuée de la membrane, la conductivité chute et la perméabilité au combustible  
30 s'accroît. A ces températures, cette diminution des performances peut s'accompagner d'une dégradation de la

membrane. Pour résoudre les problèmes de dessèchement des membranes dans les piles à combustibles à haute température, à savoir au moins égale à 100°C, le maintien d'une humidité relative maximale 80-100% est  
5 nécessaire mais difficilement réalisable par une source externe.

Par contre, il est connu que l'insertion ou la croissance d'une charge hygroscopique « in situ » favorise la rétention d'eau à l'intérieur du polymère, retarde ce processus de déshydratation du milieu  
10 protonique et assure ainsi la conduction des protons. Outre son caractère hydrophile cette charge fonctionnelle peut posséder intrinsèquement des propriétés conductrices et ainsi accroître les  
15 performances de la membrane.

Afin d'augmenter la rétention d'eau des membranes dans les piles à combustibles à haute température, de nombreuses membranes composites ont été développées, notamment par croissance de nanoparticules  
20 inorganiques hydrophiles. Ces nano-charges minérales peuvent être synthétisées par voie sol-gel dans des matrices organiques sulfonées perfluorées, mais aussi dans des matrices constituées de composés  
polyaromatiques, ou de polyéthers. Ces membranes sont  
25 nommées présentement membranes hybrides organiques-inorganiques.

Les particules minérales peuvent être :

- conductrices, elles sont alors de type acide comme par exemple l'acide tungstophosphorique, ou  
30 tungstosilicique, ou antimonique, ou de type phosphates

et phosphonates métalliques comme le phosphate de zirconium [1-7] ;

- non conductrices et simplement hydrophiles comme les oxydes de métaux et de métalloïdes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ...[8-19].

Outre l'amélioration de la gestion de l'eau à haute température, la diminution de la perméabilité de la membrane aux combustibles est démontrée dans ces membranes hybrides organiques-inorganiques par rapport aux membranes classiques de type Nafion® par exemple. La stabilité thermique et chimique reste toutefois limitée car inhérente à la matrice polymère organique sulfoné utilisée.

Les travaux présentés récemment par Rozière et al. [19] ont trait à la fonctionnalisation du réseau silicate par un groupement amine qui améliore l'interaction entre la phase inorganique et le polymère organique via des liaisons iono-covalentes.

Les recherches menées par Honma et al. [20-21] et Park et al. [22] sur la croissance de matrices hybrides organiques-inorganiques continues par dispersion d'hétéropolyacides respectivement dans des copolymères poly(isocyanopropyl)silsesquioxanes-polymère organique (PEG, PPO, PTMO) ou dans des cocondensats de glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) et de tétraéthoxysilane ouvrent de nouvelles perspectives d'utilisation de chaînes polymères thermostables.

Même si les hétéropolyacides minéraux restent très attractifs par leur conductivité intrinsèque, leur incorporation à des taux de charges importants (30 à

70% en masse) dans des polymères peu ou non conducteurs pose généralement des problèmes d'élution progressive et conséquente lors du fonctionnement de la pile du fait de leur solubilité dans l'eau.

5 Parallèlement aux matériaux composites ou hybrides organiques-inorganiques, décrits plus haut, les matériaux mésoporeux initialement imaginés pour la catalyse, c'est-à-dire essentiellement la silice et les aluminosilicates, ont commencé à susciter l'attention  
10 de certains électrochimistes.

Rappelons que les matériaux dits mésoporeux, sont des solides qui présentent au sein de leur structure des pores possédant une taille comprise typiquement entre 2 et 80 nm, qui est intermédiaire  
15 entre celle des micropores et celle des macropores.

Typiquement, les matériaux mésoporeux sont des oxydes métalliques amorphes ou cristallins dans lesquels les pores sont généralement répartis de manière aléatoire avec une distribution très large de  
20 la taille des pores.

Les matériaux mésoporeux structurés, dénommés matériaux « mésostructurés », correspondent quant à eux à des réseaux poreux structurés qui présentent un agencement spatial organisé de mésopores. Cette  
25 périodicité spatiale des pores est caractérisée par l'apparition d'au moins un pic à bas angle dans un diagramme de diffusion des rayons X ; ce pic est associé à une distance de répétition qui est généralement comprise entre 2 et 50 nm. La  
30 mésostructure est vérifiée par microscopie électronique en transmission.

Dans ce cadre, le procédé sol-gel offre des stratégies innovantes dans la construction de ces édifices mésoporeux organisés, notamment par polymérisation inorganique au sein de systèmes moléculaires organisés (SMO) de tensioactifs ou au sein de systèmes polymériques organisés (SPO) de copolymères à blocs.

En présence d'agents texturants de type SMO, cette chimie douce permet également de synthétiser, à partir de précurseurs inorganiques et organométalliques, de tels réseaux mésostructurés à nature organominérale appelés matériaux hybrides organiques-inorganiques. Les propriétés de ces matériaux hybrides organiques-inorganiques mésoporeux dépendent non seulement de la nature chimique des composantes organique et inorganique, mais également de la synergie qui peut apparaître entre ces deux chimies.

C'est la raison pour laquelle ces matériaux sont souvent dénommés matériaux « multifonctionnels ».

Le degré d'organisation est gouverné par la nature de ces deux entités organique et inorganique mais aussi par l'agencement multiéchelle de cet arrangement. Ainsi, l'intégration dans une structure mésoporeuse ordonnée, dans les « murs » comme dans les pores, de fonctionnalités chimiques capables d'induire des propriétés spécifiques présente un grand intérêt dans diverses applications (catalyse, filtration, électrochimie...) [34].

Colomer et al. [23-24] ont préparé des silices mésoporeuses non organisées par co-agrégation de nanoparticules de silice de différentes tailles ou

par croissance contrôlée (pH) de silice colloïdale. Ils ont étudié l'impact de telles porosités sur la conductivité protonique en milieu acide de ces silices pour les PEMFCs. Le traitement thermique élevé vers  
5 500-700°C qui est nécessaire à la génération de la porosité et la consolidation de la silice mésoporeuse limite néanmoins cette technique à des réseaux purement inorganiques.

A contrario, la structuration de la silice  
10 mésoporeuse synthétisée par l'utilisation de surfactants ne nécessite pas de traitement thermique élevé et autorise ainsi une fonctionnalisation organique lors de la croissance du réseau [25]. De plus, la structure de ces matériaux est souvent bien  
15 définie. Cette organisation, liée à la grande surface spécifique, joue un rôle important pour améliorer la conduction des protons au travers du réseau hydrophile. Minami et al. [26-28] ont imprégné ce type de silice  
20 par de l'acide sulfurique ou phosphorique en étudiant l'influence de la taille des pores et de la surface spécifique sur la conductivité et la porosité. Les propriétés atteintes en terme de conductivité sont très intéressantes de l'ordre de  $2-3 \cdot 10^{-1}$  S/cm.

Par ailleurs, différentes silices hybrides  
25 organiques-inorganiques mésostructurées possédant une fonctionnalité  $\text{SO}_3\text{H}$  [29-31] ou  $\text{PO}_3\text{H}_2$  [32] dans les pores offrent un potentiel intéressant pour les piles à combustibles bien qu'essentiellement développées pour des applications catalytiques. Kaliaguine et al. [33]  
30 qui travaillent dans le domaine électrochimique ont effectué des mesures de conductivité et d'adsorption



d'eau dans ce type de composés. Ces silices présentent dans l'ensemble un caractère hydrophile prononcé et les mesures de conductivité sont intéressantes pour des systèmes non optimisés, elles sont de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 80°C sous 100% d'humidité relative.

Les récentes références bibliographiques ci-dessus concernant l'éventuelle utilisation dans les dispositifs électrochimiques des matériaux mésoporeux, tels que les silices mésoporeuses mésostructurées construites par SMO et SPO ne peuvent donner lieu à une application directe en pile à combustibles. En effet, il est impossible de mettre les matériaux tels que décrits et mentionnés dans ces documents sous la forme de membranes.

Il existe donc un besoin pour un matériau mésoporeux qui puisse être mis sous la forme d'une membrane, en particulier d'une membrane homogène et flexible.

Il existe encore un besoin pour un matériau mésoporeux qui soit thermiquement et chimiquement stable et résistant à l'hydrolyse et à l'oxydation.

Il existe ensuite un besoin pour un tel matériau mésoporeux pouvant en outre être pourvu d'une conductivité, en particulier d'une conductivité ionique, de préférence protonique, élevée, et pouvant ainsi être mis en œuvre sous forme de membrane dans des dispositifs électrochimiques, tels que des piles à combustible à des températures de fonctionnement élevées, par exemple voisines de 100 à 150°C.

Ce matériau, dans le cadre d'une telle utilisation, doit permettre au contraire des membranes

de l'art antérieur, par exemple à base d'ionomères perfluorés, une rétention d'eau élevée, même à haute température afin d'éviter le dessèchement de la membrane, et doit posséder une conductivité élevée et  
5 une faible perméabilité au combustible à haute température, associée à une absence de dégradation de la membrane.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau hybride organique-inorganique  
10 mésoporeux qui réponde à l'ensemble des besoins indiqués ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore de fournir un matériau mésoporeux qui ne présente pas les inconvénients, défauts et désavantages des matériaux de  
15 l'art antérieur et qui, s'il est muni de fonctions conductrices, puisse être utilisé dans un dispositif électrochimique, tel qu'une pile à combustible, en présentant d'excellentes performances.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention par un matériau hybride organique-inorganique comprenant deux phases :

- une première phase minérale comprenant un réseau mésoporeux structuré à porosité ouverte ; et
- une deuxième phase organique comprenant un polymère organique, ladite phase organique n'étant  
25 essentiellement pas présente à l'intérieur des pores du réseau mésoporeux structuré.

La structure spécifique du matériau hybride organique-inorganique selon l'invention qui comprend  
30 une phase minérale mésoporeuse et une phase organique n'a jamais été décrite dans l'art antérieur où il n'est

pas fait état de la croissance de réseaux minéraux mésoporeux, en particulier conducteurs et/ou hydrophiles, dans une matrice comprenant un polymère organique mécaniquement structurant.

5           Notamment, compte tenu de leur grande surface spécifique et de leur structure particulière, l'utilisation des matériaux hybrides organiques-inorganiques mésoporeux selon l'invention dans les membranes conductrices protoniques offre de nombreuses  
10 possibilités favorisant la continuité des chemins de conduction à condition d'avoir une porosité ouverte. On entend par porosité ouverte, une porosité formée de pores débouchants et restant accessibles aux espèces conductrices.

15           Selon une première forme de réalisation du matériau de l'invention, la phase minérale et la phase organique sont continues et entremêlées.

          Selon une deuxième forme de réalisation, la phase minérale est discontinue, et dispersée dans la  
20 phase organique qui est continue.

          La phase minérale peut présenter des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur les surfaces de ses pores.

          De même, la phase organique peut présenter  
25 des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

          Le matériau peut éventuellement comprendre en outre une troisième phase à l'intérieur des pores constituée par au moins un agent tensioactif.

          Cet agent tensioactif peut présenter  
30 éventuellement des fonctions conductrices et/ou hydrophiles, mais seulement dans le cas où au moins une

des autres phases présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

Par fonctions conductrices, on entend généralement que ces fonctions présentent une  
5 conductivité ionique, de préférence protonique.

Si l'on souhaite disposer d'un matériau conducteur, et dans le cas où celui présente trois phases (organique, minérale, tensioactive), au moins une des phases choisie parmi la phase minérale et la  
10 phase organique devra présenter des fonctions conductrices, il est aussi possible que deux quelconques des trois phases présentent des fonctions conductrices, ou que les trois phases présentent des fonctions conductrices.

15 En général, le matériau selon l'invention présente une porosité ouverte servant de réseau de conduction protonique continu. De préférence, le squelette mésoporeux est hygroscopique et possède une fonctionnalité conductrice dans ses pores (il s'agit  
20 par exemple d'un oxyde métallique fonctionnalisé) qui assure ainsi le transport des protons et l'hydratation. La phase polymère organique sert de support et apporte principalement la structuration du milieu de conduction.

25 Il se produit une véritable synergie entre les deux phases qui communique au matériau selon l'invention une combinaison unique de propriétés physiques, électriques, mécaniques jamais atteintes dans l'art antérieur.

Les fonctions conductrices peuvent être choisies parmi les groupes échangeurs de cations et/ou les groupes échangeurs d'anions.

Les groupes échangeurs de cations peuvent être choisis, par exemple, parmi les groupes suivants :  
5 -SO<sub>3</sub>M ; -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> ; -COOM et -B(OM)<sub>2</sub>, où M représente l'hydrogène, un cation métallique monovalent, ou <sup>+</sup>NR<sup>1</sup>, où chaque R<sup>1</sup> représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle ou un radical aryle.

10 Les groupes échangeurs d'anions peuvent être choisis par exemple parmi les groupes suivants : pyridyle ; imidazolyle ; pyrazolyle ; triazolyle ; les radicaux de formule <sup>-</sup>NR<sup>2</sup><sub>3</sub>X<sup>-</sup>, où X représente un anion comme par exemple F, Cl, Br, I,  
15 NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>H, ou OR, R étant un radical alkyle ou un radical aryle et où chaque R<sup>2</sup> représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle, ou un radical aryle ; et les radicaux basiques aromatiques ou non aromatiques contenant au moins un radical choisi parmi les radicaux  
20 imidazole, vinylimidazole, pyrrazole, oxazole, carbazole, indole, isoindole, dihydrooxazole, isooxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzoimidazole, indazole, 4,5-dihydropyrazole, 1,2,3-oxadiazole, furazane, 1,2,3-thiadiazole,  
25 1,2,4-thiadiazole, 1,2,3-benzotriazole, 1,2,4-triazole, tetrazole, pyrrole, aniline, pyrrolidine, et pyrrazole.

La phase minérale est généralement constituée par au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes et les oxydes mixtes  
30 de ceux-ci.

Ledit oxyde est généralement choisi parmi les oxydes de silicium, titane, zirconium, hafnium, aluminium, tantale, étain, terres rares ou lanthanides tels que europium, cérium, lanthane ou gadolinium, et  
5 les oxydes mixtes de ceux-ci.

La phase minérale du matériau selon l'invention est une phase mésostructurée, cela signifie, de manière plus précise, que le réseau mésoporeux présente une structure organisée avec un  
10 motif de répétition.

Par exemple, le réseau mésoporeux peut présenter une structure cubique, hexagonale, lamellaire, vermiculaire, vésiculaire ou bicontinue.

La taille des pores du réseau mésoporeux est  
15 généralement de 1 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm.

Le polymère organique de la phase organique doit généralement répondre à un certain nombre de conditions.

Avant tout ledit polymère doit généralement  
20 être thermostable ; par thermostable, on entend qu'il garde ses propriétés sous l'action de la chaleur.

Le polymère doit généralement, en outre, ne pas être sensible à l'hydrolyse et à l'oxydation à des températures en particulier élevées, notamment aux  
25 températures de fonctionnement des piles à combustible et ce pendant plusieurs milliers d'heures.

En outre, généralement le polymère choisi doit être :

- soluble en milieu hydroalcoolique,  
30 alcoolique ou dans les autres solvants miscibles à l'eau puisque l'organisation du surfactant éventuel en

milieu liquide, agent texturant de la phase mésoporeuse, s'effectue dans des milieux fortement polaires tels que l'eau ;

- plastique, pour apporter suffisamment de tenue à la phase inorganique mésoporeuse et former un film autosupporté, c'est-à-dire que le polymère peut être qualifié de polymère (mécaniquement) structurant ;

- ce polymère ne doit pas essentiellement jouer le rôle d'agent texturant capable de générer une mésoporosité.

Le polymère organique sera généralement choisi parmi les polyéthercétone (PEK, PEEK, PEEKK) ; les polysulfones (PSU), par exemple le Udel® ; les polyéthersulfones, par exemple le VITREX® ; les polyphényléthersulfones (PPSU), par exemple le Radel® ; les copolymères styrène/éthylène (SES), styrène/butadiène (SBS), styrène/isoprène (SIS), par exemple le KRATON® ; les polyphénylènes, tels que les poly(sulfure de phénylènes) et les poly(oxyde de phénylènes) ; les polyimidazoles, tels que les polybenzimidazoles (PBI) ; les polyimides (PI) ; les polyamideimides (PAI) ; les polyanilines ; les polypyrroles ; les polysulfonamides ; les polypyrazoles, tels que les polybenzopyrazoles ; les polyoxazoles, tels que les polybenzoxazoles ; les polyéthers, tels que les poly(oxyde de tétraméthylène) et les poly(oxyde d'hexaméthylènes) ; les poly(acide (méth)acryliques) ; les polyacrylamides ; les polyvinyliques, tels que les poly(esters de vinyle), par exemple les polyvinylacétates, les polyvinylformates, les polyvinylpropionates, les polyvinylaurates, les

polyvinylpalmitates, les polyvinylstéarates, les  
polyvinyltriméthylacétates, les  
polyvinylchloroacétates, les  
polyvinyltrichloroacétates, les  
5 polyvinyltrifluoroacétates, les polyvinylbenzoates, les  
polyvinylpivalates, les polyvinylalcools ; les résines  
acétales, telles que les polyvinylbutyrales ; les  
polyvinylpyridines ; les polyvinylpyrrolidones ; les  
polyoléfines, telles que les polyéthylènes, les  
10 polypropylènes, les polyisobutylènes ; les poly(oxyde  
de styrène) ; les résines fluorées et les  
polyperfluorocarbones, tels que les  
polytétrafluoroéthylènes (PTFE), par exemple le  
TEFLON® ; les poly(fluorure de vinylidènes) (PVDF) ;  
15 les polychlorotrifluoroéthylènes (PCTFE) ; les  
polyhexafluoropropènes (HFP) ; les perfluoroalcoxydes  
(PFA) ; les polyphosphazènes ; les élastomères  
siliconés ; les copolymères séquencés comprenant au  
moins une séquence constituée par un polymère choisi  
20 parmi les polymères ci-dessus.

Lorsque le matériau comprend une troisième  
phase, à l'intérieur des pores constituées par un agent  
tensioactif, ce dernier peut être choisi parmi : les  
sels d'alkyltriméthylammonium, d'alkylphosphates et  
25 d'alkylsulfonates ; les acides comme l'acide  
dibenzoyltartrique, l'acide maléique ou les acides gras  
à chaîne longue ; les bases comme l'urée ou les amines  
à chaîne longue ; les phospholipides ; les copolymères  
doublement hydrophiles dont l'amphiphilie est générée  
30 in situ par interaction avec un substrat ; les  
copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins



un bloc hydrophobe associé à au moins un bloc hydrophile. Parmi ces polymères, on peut citer, par exemple, les Pluronic® à base de PEO(poly(oxyde d'éthylène)) et PPO(poly(oxyde de propylène)) de type  
5 (EO)<sub>n</sub>-(PO)<sub>m</sub>-(EO)<sub>n</sub>, les copolymères de type ((EO)<sub>n</sub>-(PO)<sub>m</sub>)<sub>x</sub>-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-((EO)<sub>n</sub>-(PO)<sub>m</sub>)<sub>x</sub> (Tetronic®), la famille C<sub>n</sub>(EO)<sub>m</sub>(OH) (C<sub>n</sub>=chaîne alkyle et/ou aryle, EO=chaîne oxyde d'éthylène), par exemple Brij®, Triton® ou Igepal®, et la famille (EO)<sub>m</sub>-sorbitan-C<sub>n</sub>(Tween®).

10 Il est important de noter que le polymère organique de la phase organique ne doit en aucun cas être confondu avec un polymère tensioactif éventuel. Bien que dénommés alors tous deux « polymères », ces composés sont différents aussi bien au niveau de leur  
15 structure que de leurs effets. Le polymère de la phase organique est un polymère qualifié de (mécaniquement) « structurant », tandis que l'éventuel polymère tensioactif est qualifié de « texturant ».

L'invention concerne en outre une membrane  
20 comprenant le matériau tel que décrit ci-dessus, éventuellement déposé sur un support.

Par membrane, on entend que le matériau se présente sous la forme d'un film ou feuille d'une épaisseur par exemple de 50 nm à quelques millimètres,  
25 de préférence de 10 à 500 µm.

L'invention a trait aussi à une électrode comprenant le matériau, tel que décrit ci-dessus.

Les excellentes propriétés du matériau selon l'invention, sous forme d'une membrane et/ou  
30 d'électrode le rendent particulièrement adéquat à une

utilisation dans un dispositif électrochimique, par exemple une pile à combustible.

L'invention concerne donc également une pile à combustible comprenant au moins une membrane et/ou  
5 une électrode telle que décrite plus haut.

L'invention a également trait à un procédé de préparation d'un matériau hybride organique-inorganique, tel que décrit plus haut, dans lequel on réalise les étapes suivantes :

10 a) - on prépare une solution, dans un solvant, d'un précurseur minéral A destiné à constituer la phase minérale mésoporeuse, et éventuellement on l'hydrolyse et on la laisse mûrir ;

b) on prépare une solution dans un solvant,  
15 d'un agent tensioactif D structurant, texturant de la phase minérale mésoporeuse ;

c) - on prépare une solution dans un solvant, d'un polymère organique E ;

d) - on ajoute, à l'issue des étapes a), b)  
20 et c), la solution d'agent texturant D à la solution de polymère organique E et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation au mélange des solutions d'agent tensioactif D et de polymère organique E obtenu la solution de précurseur minéral A ; ou bien

25 on ajoute la solution de précurseur A à la solution d'agent tensioactif D et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation la solution de polymère organique E ; ou bien

30 on ajoute la solution de précurseur A à la solution de polymère organique E et on homogénéise,

18.

puis on ajoute sous agitation la solution d'agent tensioactif D;

moyennant quoi, on obtient une solution hybride organique-inorganique ;

5 et on laisse éventuellement mûrir la solution hybride organique-inorganique ainsi obtenue ;

e) - on dépose ou on imprègne la solution hybride organique-inorganique sur un support ;

10 f) - on réalise une évaporation des solvants dans des conditions contrôlées de pression, de température et d'humidité ;

g) - on effectue un traitement thermique pour réaliser une consolidation du matériau déposé ou imprégné ;

15 h) - on élimine éventuellement totalement ou partiellement le tensioactif D ;

i) - on sépare ou on élimine éventuellement le support.

20 Il est à noter que lorsque le matériau préparé est sous la forme, notamment d'une pellicule, ou couche, et qu'il est déposé ou imprégné sur un substrat, par exemple, plan, alors le procédé peut être défini comme un procédé de préparation d'une membrane.

25 Le procédé selon l'invention présente une suite unique d'étapes spécifiques qui permettent une croissance adéquate par voie « sol-gel » de la phase inorganique (minérale) mésoporeuse éventuellement fonctionnalisée dans la matrice organique polymère. Les conditions du procédé assurent l'obtention d'un  
30 matériau, puis d'une membrane homogène et flexible couplée à la construction de la mésoporosité.

Grâce au procédé selon l'invention, la croissance de la phase mésoporeuse dans le milieu polymérique organique structurant est parfaitement maîtrisée, notamment en présence d'un agent tensioactif  
5 texturant.

Avantageusement, on ajoute en outre un agent chélatant B à la solution de précurseur minéral A.

Avantageusement, on ajoute en outre un composé C porteur d'une part de fonctions conductrices  
10 et/ou hydrophiles et/ou de fonctions précurseurs de fonctions conductrices et/ou hydrophiles ainsi que d'autre part de fonctions susceptibles de se lier à la surfaces des pores du réseau mésoporeux.  
Avantageusement, le procédé comprend en outre une étape  
15 finale de traitement pour libérer ou générer des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur la surface des pores du matériau.

Avantageusement, on laisse mûrir la solution A à une température de 6°C à 300°C, de préférence de 20  
20 à 200°C, à une pression de 100 Pa à  $5 \cdot 10^6$  Pa, de préférence de 1 000 Pa à  $2 \cdot 10^5$  Pa, pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

Avantageusement, on laisse mûrir la solution  
25 hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape d) à une température de 0°C à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C, à une pression de 100 Pa à  $5 \cdot 10^6$  Pa, de préférence de 1 000 Pa à  $2 \cdot 10^5$  Pa, pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une  
30 heure à une semaine.

Avantageusement, les solvants sont évaporés à une température de 0 à 300°C, de préférence de 10°C à 160°C, à une humidité relative (HR) de 0 à 100 %, de préférence de 20 à 95 %. Ces conditions d'évaporation  
5 permettent notamment l'obtention d'une membrane homogène et flexible et de la mésoporosité voulue.

Dans l'étape e), le dépôt ou l'imprégnation de la solution hybride organique-inorganique sur un support est réalisé, par exemple, par un procédé choisi  
10 parmi le procédé de dépôt par enduction centrifuge dit « spin-coating », le procédé de dépôt par trempage-retrait dit « dip-coating », le procédé de dépôt par enduction laminaire dit « meniscus-coating », le procédé de dépôt par pulvérisation dit « spray-  
15 coating », le procédé de dépôt par coulée et le procédé de dépôt par évaporation.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins  
20 joints dans lesquels :

- la figure 1 est un graphique qui représente les diagrammes d'analyse par diffraction des rayons X aux bas angles des échantillons NAFION®-SiO<sub>2</sub> A, B et C préparés dans l'exemple 1. En ordonnées est porté le  
25 nombre de coups et en abscisse d (nm).

Les courbes correspondent depuis le haut vers le bas respectivement aux diagrammes pour les échantillons SiO<sub>2</sub>/Nafion : 20% ; SiO<sub>2</sub>/Nafion : 50% et SiO<sub>2</sub>/Nafion : 10%.

30 - les figures 2A à 2D donnent des micrographies réalisées en microscopie électronique à

balayage qui montrent la morphologie d'une coupe des membranes Nafion-SiO<sub>2</sub>-A et Nafion-SiO<sub>2</sub>-C (exemple 1).

Figures 2A et 2B : membrane SiO<sub>2</sub>/Nafion® : 10%/surfactant P123 avec des échelles respectivement de 20 µm et 2 µm.

Figures 2C et 2D : membrane SiO<sub>2</sub>/Nafion® : 50%/surfactant P123 à des échelles respectivement de 10 µm et 200 nm.

- la figure 3 est un graphique qui représente les diagrammes d'analyse par diffraction des rayons X aux bas angles de l'échantillon NAFION®-SiO<sub>2</sub> A et de ce même échantillon traité chimiquement (exemple 1).

En ordonnées, est porté le nombre de coups, et en abscisse d (nm).

Les courbes correspondent depuis le haut vers le bas respectivement aux diagrammes pour l'échantillon SiO<sub>2</sub>/Nafion : 10% traité et pour l'échantillon SiO<sub>2</sub>/Nafion : 10% non traité.

- les figures 4A et 4B donnent des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage qui représentent la morphologie d'une coupe des membranes PVBu-SiO<sub>2</sub>-A (4A) et PVBu-SiO<sub>2</sub>-B (4B) (préparées dans l'exemple 2) avec des échelles respectivement de 10 µm et de 20 µm.

- la figure 5 est un graphique qui représente l'analyse par diffraction des rayons X aux bas angles de l'échantillon PVBu-SiO<sub>2</sub>-B : 50% et de l'échantillon PVBu-SiO<sub>2</sub>-A : 10% préparés dans l'exemple 2.

En ordonnée, est porté le nombre de coups et en abscisse d (nm).

Les courbes (diagrammes) correspondent depuis le haut vers le bas aux diagrammes pour les échantillons PVBu-SiO<sub>2</sub>B : 50% ; et PVBu-SiO<sub>2</sub>-A : 10%.

- les figures 6 A à 6C ont une micrographie  
5 réalisée en microscopie électronique à transmission de la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-A qui a un taux de silice de 10%.

Les figures 6A, 6B et 6C ont respectivement des échelles de 2  $\mu$ m, 50 nm et 20 nm.

- les figures 7A et 7B donnent des  
10 micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage qui montrent la morphologie en coupe des membranes PVBu-SiO<sub>2</sub>-D avec une échelle de 10  $\mu$ m (7A) et PVBu-SiO<sub>2</sub>-E (7B) avec une échelle de 3  $\mu$ m.

- la figure 8 est un graphique qui représente  
15 les diagrammes d'analyse par diffraction des rayons X aux bas angles des échantillons PVBu-SiO<sub>2</sub>-E : -SH ; PVBu-SiO<sub>2</sub>-D : -Ph et PVBu-SiO<sub>2</sub>-F : -P(O)(OET)<sub>2</sub>.

En ordonnée est porté le nombre de coups, et en abscisse d (nm). Les coupes correspondent depuis le  
20 haut vers le bas aux diagrammes pour les échantillons PVBu-SiO<sub>2</sub>-F ; PVBu-SiO<sub>2</sub>-D, et PVBu-SiO<sub>2</sub>-E (exemple 2).

- les figures 9A et 9B donnent des  
micrographies réalisés en microscopie électronique à balayage qui montrent la morphologie en coupe des  
25 membranes PVBu-SiO<sub>2</sub>-B avec une échelle de 20  $\mu$ m (9A) et PVBu-SiO<sub>2</sub>-C avec une échelle de 3  $\mu$ m (9B).

- la figure 10 est un graphique qui  
représente les diagrammes d'analyse par diffraction des rayons X aux bas angles des échantillons PVBu-SiO<sub>2</sub>-B et  
30 PVBu-SiO<sub>2</sub>-C (exemple 2).

En ordonnée est porté le nombre de coups, et en abscisse  $d$  (nm).

Les courbes correspondent depuis le haut vers le bas respectivement aux diagrammes de l'échantillon  
5 PVBu-SiO<sub>2</sub>-B : CTAB et l'échantillon PVBu-SiO<sub>2</sub>-C : Brij®30.

On décrit dans ce qui suit un procédé de préparation selon l'invention d'un matériau hybride organique-inorganique conducteur présentant une phase  
10 organique polymérique et une phase minérale mésoporeuse, ainsi qu'éventuellement une troisième phase de tensioactif.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

15 1. Préparation d'une solution sol-gel polymérique

1.a Préparation d'une solution précurseur à base de composant inorganique A

20

La synthèse débute par la préparation du précurseur inorganique qui va constituer l'architecture du réseau mésoporeux minéral.

Typiquement, le précurseur A est choisi parmi  
25 les sels de métalloïdes, ou de métaux de transition, ou de lanthanides, comme le silicium, le titane, le zirconium, l'hafnium, l'aluminium, le tantale, l'étain, l'euporium, le cérium, le lanthane et le gadolinium, ou les différents alcoxydes métalliques de ces mêmes  
30 métaux.



Ce précurseur est dilué en milieu liquide ; le choix du solvant ou du mélange de solvant est choisi en fonction du milieu de miscibilité du polymère utilisé par la suite, typiquement le solvant est choisi  
 5 parmi les alcools, les éthers et cétones miscibles ou partiellement miscibles à l'eau.

Cette solution est hydrolysée ou non en milieu catalytique acide ou basique) durant une durée déterminée qui peut s'étendre de quelques minutes à  
 10 plusieurs heures en fonction du choix du précurseur métallique. Notamment dans le cas des précurseurs métalliques à forte réactivité, tels que les précurseurs à base de zirconium ou de titane, un agent chélatant B, comme l'acétylacétone, l'acide acétique ou  
 15 les phosphonates, peut être introduit pour contrôler l'hydrolyse-condensation du réseau inorganique.

A ce précurseur ou à ce mélange de ces précurseurs métalliques, une quantité molaire C d'un composé organométallique comportant des fonctions  
 20 hydroxyle ou des fonctions hydrolysables de type alcoxydes, et des fonctions non hydrolysables ou greffées peut être ajoutée en même temps que le(s) composé(s) purement métallique(s) du même type. Ce composé C répond, par exemple, à la formule  
 25  $R^3_x R^4_y M' OR_{(n-(x+y))}$  : où M' représente un élément du groupe IV, par exemple : Si, ou à la formule  $ZR^3_x ZR^4_y M'' OR_{(n-(x+y))}$  : où M'' est un métal p, un métal de transition ou un lanthanide tel que Ti, Zr, Ta, Al, Sn, Eu, Ce, La, Gd, où n est le degré de valence du métal,  
 30 et Z est une fonction complexante de type monodentate, telle qu'une fonction acétate, phosphonate, phosphate,

ou une fonction de type bidentate comme les  $\beta$ -dicétones et leurs dérivés, et les  $\alpha$  ou  $\beta$ -hydroxyacides,  $R^3$ ,  $R^4$ , et R sont des substituants organiques de type H, alkyle, aryle. Particulièrement pour  $R^3$ , ces substituants peuvent comporter des groupements échangeurs de cations : tels que  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$ ,  $-\text{COOM}$ , ou  $-\text{B}(\text{OM})_2$ , dans lesquels M représente H, un cation métallique monovalent, ou  $\text{N}^+\text{R}^1_4$ , où chaque  $\text{R}^1$  représente indépendamment H, alkyle, ou aryle ; ou des précurseurs de groupements échangeurs de cations :  $\text{SO}_2\text{X}$ ,  $\text{COX}$ , ou  $\text{PO}_3\text{X}_2$ , avec  $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  ou  $\text{OR}'$  ( $\text{R}'=\text{alkyle}$  ou  $\text{aryle}$ ) ; ou des groupements échangeurs d'anions : tels que  $^-\text{NR}^2_3\text{X}^-$ , ou X représente un anion tel que par exemple F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{H}$  ou OR, R représente un radical alkyle ou un radical aryle, et où chaque  $\text{R}^2$  représente indépendamment H, alkyle, aryle, pyridinium, imidazolinium, pyrazolium ou sulfonium, on pourra aussi se reporter à la liste donnée plus haut.

20                    1.b Préparation de la solution précurseur à base d'agent texturant D

Le choix de l'agent texturant dépend à la fois de la mésostructure souhaitée, par exemple cubique, hexagonale, lamellaire, vésiculaire ou vermiculaire, de la taille des pores et des murs de cette mésostructure, et de sa solubilisation avec les autres composés de la présente invention, à savoir le polymère et le précurseur minéral. On utilisera généralement des agents texturants surfactés, de types ioniques comme les sels d'alkyltriméthylammonium,

d'alkylphosphates et d'alkylsulfonates, ou des acides comme l'acide dibenzoyltartrique, maléique, les acides gras à chaîne longue ou des bases comme l'urée et les amines à chaîne longue, pour construire des édifices

5 mésoporeux dont la taille des pores se limite à quelques nanomètres, par exemple 1,6 à 10nm et la taille des murs à environ 1nm. On peut utiliser aussi des phospholipides, des copolymères doublement hydrophiles dont l'amphiphilie est générée in situ par

10 interaction avec un substrat ou des copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins un bloc hydrophobe associé à au moins un bloc hydrophile typiquement comme les Pluronic® à base de PEO (oxyde de polyéthylène) et PPO (oxyde de polypropylène) de type

15  $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ , les copolymères de type  $((EO)_n-(PO)_m)_x-NCH_2CH_2N-((EO)_n-(PO)_m)_x$  (Tetronic®), la famille  $C_n(EO)_m(OH)$  ( $C_n$ =chaîne alkyle et/ou aryle,  $EO$ =chaîne oxyde d'éthylène), par exemple Brij®, Triton®, Tergitol® ou Igepal®, et la famille

20  $(EO)_m$ -sorbitan- $C_n$  (Tween®) pour préparer des phases mésoporeuses de plus grande taille de pores (jusqu'à 50 nm). Ces différents blocs pourront également être de nature acrylique PMac (poly(acide méthacrylique) ou PAAC (poly(acide acrylique), aromatique PS

25 (Polystyrène), vinylique PQVP (polyvinylpyridine), PVP (polyvinylpyrrolidone), PVEE (polyvinyléther), ou autre PDMS (polysiloxane). Ces différents blocs peuvent être fonctionnalisés par un groupement conducteur de type échangeurs de cations :  $-SO_3M$ ,  $-PO_3M_2$ ,  $-COOM$ , ou  $-B(OM)_2$

30 ( $M=H$ , métal cation monovalent, ammonium, ou  $N^+R^1$ , avec  $R^1=H$ , alkyle, ou aryle) ; ou des précurseurs de

groupements échangeurs de cations :  $\text{SO}_2\text{X}$ ,  $\text{COX}$ , ou  $\text{PO}_3\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  ou  $\text{OR}'$  ( $\text{R}'=\text{alkyle}$  ou  $\text{aryle}$ ) ; ou échangeurs d'anions : tels que  $^-\text{NR}_3^+\text{X}^-$ , où  $\text{X}$  représente un anion comme par exemple  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{H}$  ou  $\text{OR}$ ,  $\text{R}$  étant un radical alkyle ou un radical aryle et où chaque  $\text{R}^2$  représente indépendamment  $\text{H}$ , alkyle, aryle, pyridium, imidazolinium, pyrazolium ou sulfonium, on pourra aussi se reporter à la liste donnée plus haut. Citons par exemple le PSS (acide poly(styrènesulfonique)). L'agent structurant choisi D est dissout ou dilué en milieu hydroalcoolique ou dans un mélange de solvant à base aqueuse compatible avec le milieu de dilution du polymère et du précurseur métallique.

15

1.c Préparation de la solution précurseur à base de polymère organique E

Le polymère organique E choisi pour ses propriétés thermostable, est dilué ou gonflé avec un solvant ou mélange de solvants de type alcools, éthers ou cétones miscibles ou partiellement miscible à l'eau. Typiquement, ce polymère peut être choisi parmi les polymères déjà décrits plus haut.

25

Ces différents polymères peuvent comprendre des groupements échangeurs de cations :  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{PO}_3\text{M}_2$ ,  $-\text{COOM}$ , ou  $-\text{B}(\text{OM})_2$ , avec  $\text{M}=\text{H}$ , métal cation monovalent, ou  $\text{N}^+\text{R}^1_4$  ( $\text{R}^1=\text{H}$ , alkyle, ou aryle) ; ou des précurseurs :  $\text{SO}_2\text{X}$ ,  $\text{COX}$ , ou  $\text{PO}_3\text{X}_2$ , avec  $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  ou  $\text{OR}'$  ( $\text{R}'=\text{alkyle}$  ou  $\text{aryle}$ ). Dans un autre modèle, les différents polymères peuvent comprendre des groupements

30

échangeurs d'anions déjà définis plus haut : à savoir :  
 $\text{-NR}^2_3\text{X}^-$ , où X représente un anion comme par exemple F,  
 Cl, Br, I,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{H}$  ou OR (R étant un radical alkyle ou  
 un radical aryle) et chaque  $\text{R}^2$  représente indépendamment  
 5 H, alkyle, aryle, pyridinium, imidazolinium, pyrazolium  
 ou sulfonium, on pourra aussi se reporter à la liste  
 donnée plus haut.

10 1.d Préparation de la solution hybride  
 organique-inorganique surfactée F

La solution précurseur à base de tensioactif  
 D est ajoutée à température ambiante à la solution  
 polymère E. Après homogénéisation du milieu, la  
 15 solution précurseur à base de composante inorganique A  
 comportant une fraction molaire X de C ( $0 \leq X \leq 0,4$ ) est  
 ajouté à température ambiante au milieu réactionnel  
 goutte à goutte. L'agitation à température contrôlée de  
 l'ambiante au reflux est maintenue durant quelques  
 20 heures. Ce mûrissement de la solution hybride  
 organique-inorganique peut-être prolongé plusieurs  
 jours selon le choix du polymère et du réseau  
 inorganique. La composition de la formulation est  
 $[\text{A}_{(1-x)}\text{-C}_x]\text{-D}_Y\text{-E}_Z\text{-(H}_2\text{O)}_h$  où  $Y =$   
 25  $\text{mol (D)} / [\text{mol} [\text{A}_{(1-x)}\text{-C}_x]] + \text{mol (D)}$  et  $0 \leq Y \leq 0,2$  et où  
 $Z = g(\text{E}) / [g(\text{MO}_2) + g(\text{E})]$  et  $0 \leq Z \leq 0,9$ .

## 2. Préparation de la membrane sol-gel polymérique.

La membrane est réalisée par coulée de la  
5 solution hybride organique-inorganique et évaporation  
sous pression, température et humidité contrôlées  
( $15^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$ ). Les conditions d'évaporation sont très  
importantes pour l'organisation du surfactant en milieu  
liquide, la formation finale du réseau mésoporeux et  
10 l'interpénétration des deux réseaux co-continus. Les  
membranes obtenues sont ensuite traitées thermiquement  
entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$  suivant la nature du polymère pour  
obtenir la consolidation. Le surfactant présent dans  
les mésopores de la membrane peut-être éliminé par une  
15 méthode douce comme par exemple un lavage en milieu  
hydroalcoolique acide. Une post-réaction pour libérer  
ou générer la fonction conductrice liée au réseau  
inorganique peut-être réalisée. Typiquement ce type de  
post-réaction peut-être :

- 20- une oxydation d'un groupement mercaptan ( $-\text{SH}$ )  
par l'eau oxygénée en acide sulfonique  $\text{SO}_3\text{H}$  ou,
- l'hydrolyse d'une fonction dialkylphosphonate  
( $\text{RO})_2(\text{O})\text{P}-$  par  $\text{HCl}$  directement ou via la formation d'un  
intermédiaire  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{O})\text{P}-$  puis hydrolyse par le  $\text{MeOH}$   
25 pour former un acide phosphonique  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ .

Cette post-réaction peut également  
correspondre à un greffage des hydroxyles  $\text{M}-\text{OH}$  de  
surface du réseau inorganique de la membrane par un  
organoalcoxyde métallique. Dans tous ces cas la  
30 membrane est placée en milieu liquide pour permettre

son gonflement et la diffusion des entités moléculaires réactives dans les pores de la membrane.

Afin d'éviter toute réaction parasite au sein de la membrane lors du fonctionnement de la pile, la  
5 membrane conductrice de protons est purifiée par différents lavages oxydants, acides (ou basiques) et aqueux qui permettent d'éliminer toutes les entités organiques, organominérales ou inorganiques labiles.

Dans le procédé selon l'invention, la  
10 croissance de la phase mésoporeuse dans le milieu polymérique organique structurant est parfaitement maîtrisée en présence d'un agent tensioactif texturant. Cette maîtrise est liée notamment au choix judicieux des solvants, tels que alcools, éthers, cétones,  
15 miscibles ou partiellement miscibles à l'eau, des précurseurs et des conditions opératoires détaillées plus haut.

La membrane peut être préparée également sous forme de film autosupporté en utilisant des méthodes de  
20 dépôt en voie liquide, à savoir l'enduction centrifuge (spin-coating), le trempage-retrait (dip-coating) ou l'enduction laminaire (meniscus-coating). Ce film formé est ensuite décollé de son support par gonflement dans un solvant tel que l'eau.

25 La technique de pulvérisation dite de « spray-coating » peut être aussi utilisée pour former des aérosols à partir de la solution hybride organique-inorganique et ainsi réaliser l'imprégnation des électrodes afin notamment d'améliorer la compatibilité  
30 électrode-membrane lors du montage en pile.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

5                    Exemple 1 : Membrane hybride à base de Nafion® et de silice

On prépare une solution à base d'un précurseur organominéral de silice : le tétraéthoxysilane TEOS, d'un tensioactif : un  
10 copolymère tribloc de type EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub> le Pluronic® P123, dans l'éthanol. On dilue dans l'éthanol également le polymère Nafion® à 20% en solution commercialisé par la société Dupont, puis on mélange les deux solutions. Après homogénéisation et mûrissement de la solution  
15 hybride 12 heures, la solution est évaporée à 30°C dans une boîte de Pétri pour former une membrane homogène et flexible de 150 µm.

On peut faire varier le rapport massique de silice/polymère dans cette préparation :

20                    Le tableau 1 donne les différentes formulations préparées :

Echantillon	SiO <sub>2</sub> /polymère (% en masse)	Concentration (% en masse)
NAFION-SiO <sub>2</sub> -A	10	2,2
NAFION-SiO <sub>2</sub> -B	20	2,2
NAFION-SiO <sub>2</sub> -C	50	2,2

Tableau 1



Les membranes formées se présentent sous forme de films auto-supportés flexibles pour les échantillons NAFION-SiO<sub>2</sub>-(A, B), alors que le taux de charge à 50% pour NAFION-SiO<sub>2</sub>-C augmente considérablement la rigidité.

La figure 1 présente l'analyse par diffraction des RX aux bas angles des échantillons NAFION-SiO<sub>2</sub>-A (courbe du bas), NAFION-SiO<sub>2</sub>-B (courbe du haut) et NAFION-SiO<sub>2</sub>-C (courbe du milieu).

Sur les échantillons NAFION-SiO<sub>2</sub>-B et NAFION-SiO<sub>2</sub>-C on observe l'organisation relative au Nafion® avec un pic de diffraction centré à 3,8 nm appelé « pic ionomère » et on observe une organisation mésoporeuse caractérisée par un pic à 9 nm. Il est connu que le surfactant utilisé le Pluronic® P123 a la caractéristique de former des micelles dont la taille des pores est proche de 9 nm. L'échantillon NAFION-SiO<sub>2</sub>-A présente seulement l'organisation relative au Nafion®. Dans notre cas le taux de silice est trop faible pour induire une méso-organisation observable en diffraction des RX.

Les figures 2A à 2D présentent la morphologie d'une coupe des membranes NAFION-SiO<sub>2</sub>-A et NAFION-SiO<sub>2</sub>-C analysée par microscopie électronique à balayage.

Les figures 2A et 2B sont des micrographies en coupe dans la membrane SiO<sub>2</sub>/Nafion : 10%/surfactant (P123) avec des échelles de 20  $\mu$ m et 2  $\mu$ m respectivement et les figures 2C et 2D sont des micrographies en coupe de la membrane SiO<sub>2</sub>/Nafion :

50%/surfactant (Pl23) avec des échelles de 10  $\mu$ m et 200 nm respectivement.

Ces membranes sont transparentes et très homogènes, le réseau silicate est noyé dans le polymère.

Ces membranes ont subi un traitement thermique à 90°C pendant 8 heures. On a effectué un traitement chimique oxydant et acide sur les membranes pour éliminer le surfactant et activer tous les sites acides.

La figure 3 présente l'analyse par diffraction des RX aux bas angles de l'échantillon NAFION-SiO<sub>2</sub>-A (SiO<sub>2</sub>/Nafion : 10%) traité chimiquement (courbe du bas) ou non (courbe du haut).

Après traitement chimique, le pic de diffraction relatif à une organisation mésoporeuse apparaît à 9 nm, ce qui nous indique que nous avons libéré les pores du réseau silicate en éliminant le surfactant.

Nous avons préparé une solution polymère-TEOS sans surfactant selon la préparation citée plus haut avec un taux de silice de 10%. Une membrane NAFION-SiO<sub>2</sub>-X est formée de la même manière.

Le tableau 2 donne les valeurs de conductivité ionique de ces deux membranes

Echantillon	SiO <sub>2</sub> /polymère (% en masse)	Conductivité (S.cm <sup>-1</sup> )
NAFION-SiO <sub>2</sub> -A	10	8. 10 <sup>-3</sup> S/cm
NAFION-SiO <sub>2</sub> -X	10	5. 10 <sup>-3</sup> S/cm

Tableau 2

On observe une différence intéressante  
5 entre les deux membranes avec un résultat de  
conductivité en faveur de la membrane construite à  
partir de tensioactif.

Exemple 2 : Membrane hybride à base de  
10 polyvinylbutyrale PVBu et de silice

On prépare une solution à base d'un  
précurseur de silice : le tétraéthoxysilane TEOS, d'un  
précurseur organosilicié un ORMOSIL®, d'un tensioactif,  
15 dans le tétrahydrofurane THF. On réalise une  
préhydrolyse avec une solution aqueuse d'acide  
chlorhydrique. On dilue également le polymère PVBu dans  
le THF, puis on mélange les deux solutions. Après  
homogénéisation et mûrissement de la solution hybride  
20 pendant 12 heures, la solution est évaporée à 30°C dans  
une boîte de pétri pour former une membrane homogène et  
flexible de 150  $\mu$ m.

On fait varier deux paramètres dans cette  
préparation :

1) le rapport massique de silice/polymère

2) la fonctionnalisation de la silice par un ORMOSIL® et la nature de l'ORMOSIL®

5 3) la nature du tensioactif

Le tableau 3 donne les différentes formulations préparées :

Echantillon	SiO <sub>2</sub> /polymère (% en masse)	ORMOSIL® (% en mole dans SiO <sub>2</sub> )	Tensioactif
PVBu-SiO <sub>2</sub> -A	10	0	CTAB
PVBu-SiO <sub>2</sub> -B	50	0	CTAB
PVBu-SiO <sub>2</sub> -C	50	0	Brij® 30
PVBu-SiO <sub>2</sub> -D	50	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH (30)	CTAB
PVBu-SiO <sub>2</sub> -E	50	(EtO) <sub>3</sub> SiC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (30)	CTAB
PVBu-SiO <sub>2</sub> -F	50	(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P(O)(OEt) <sub>2</sub> (30)	CTAB

10

Tableau 3

Ces différentes formulations donnent dans tous les cas des films auto-supportés et transparents pour les échantillons PVBu-SiO<sub>2</sub>- (A, C à E) et moyennement flexibles. Les autres échantillons (B, D, F) procurent des membranes semi-opaques et très rigides.

15

1) Etude du rapport massique  
silice/polymère dans la membrane :

La morphologie des membranes PVBu-SiO<sub>2</sub>-A et  
5 PVBu-SiO<sub>2</sub>-B a été observée en microscopie électronique  
à balayage dont les clichés sont présentés sur les  
figures 4A et 4B.

Figure 4A : micrographie en coupe de la  
membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-A (échelle 10  $\mu$ m)

10 Figure 4B : micrographie en coupe de la  
membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-B (échelle 20  $\mu$ m).

On observe des inclusions sphériques de  
taille plus petite (1-4  $\mu$ m) dans l'échantillon PVBu-  
SiO<sub>2</sub>-A et, de taille polydisperse et inhomogène en  
15 répartition dans l'échantillon PVBu-SiO<sub>2</sub>-B (1-20  $\mu$ m)  
avec une couche de ségrégation due au fort taux de  
silice 50%. Ces particules sphériques et cette couche  
correspondent à du silicate.

La figure 5 présente les diagrammes de  
20 diffraction au bas angles de ces membranes. La courbe  
du bas est le diagramme pour PVBu-SiO<sub>2</sub>-B : 50% et la  
courbe du haut est le diagramme pour PVBu-SiO<sub>2</sub>-A : 10%.

Ces diagrammes mettent en évidence une  
organisation mésoporeuse dans les deux cas avec une  
25 mésostructure de type hexagonale cylindrique dans le  
cas du PVBu-SiO<sub>2</sub>-B. La taille des pores est alors  
d'environ 4 nm.

Les figures 6A à 6C présentent des  
micrographies en microscopie électronique à

transmission de la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-A qui correspond à un taux de silice de 10%. Les figures 6A, 6B, 6C sont avec des échelles respectivement de 2  $\mu$ m, 50 nm et 20 nm.

5 L'agrandissement d'une particule sphérique démontre la présence d'une mésostructure très bien définie au sein de la bille silicate. Ce résultat confirme celui de la diffraction des rayons X, la structure est hexagonale cylindrique avec une distance  
10 interplans d'environ 4 nm.

2) Fonctionnalisation de la silice par un ORMOSIL® et la nature de l'ORMOSIL®:

La morphologie des membranes PVBu-SiO<sub>2</sub>-D et PVBu-SiO<sub>2</sub>-E a été observée en microscopie électronique  
15 à balayage dont les clichés sont présentés sur les figures 7A et 7B.

Figure 7A : micrographie en coupe de la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-D (échelle 10  $\mu$ m).

Figure 7B : micrographie en coupe de la  
20 membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-E (échelle 3  $\mu$ m).

On observe des inclusions sphériques de taille plus petite (1  $\mu$ m) dans les deux échantillons, ces inclusions sont monodisperses et réparties de manière homogène. La fonctionnalisation de la silice  
25 gère l'organisation micronique de la membrane en augmentant la compatibilité silice/polymère.

La figure 8 présente les diagrammes de diffraction au bas angles de ces deux membranes comparés à celui de la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-F.

Le diagramme du haut est celui pour la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-F ; le diagramme du milieu est celui pour la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-D : -Ph et le diagramme du bas est celui pour la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-E :  
5 -P(O)(OEt)<sub>2</sub>.

Ils mettent en évidence une organisation mésoporeuse avec une mésostructure plus ou moins définie. Dans le cas, de l'échantillon PVBu-SiO<sub>2</sub>-F dont la membrane est rigide et semi-opaque à l'œil laissant  
10 supposer une inhomogénéité dans la distribution du silicate, il semble que deux organisations co-existent.

### 3) Nature du tensioactif :

La morphologie de la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-C a été observée en microscopie électronique à balayage et  
15 est comparée à la PVBu-SiO<sub>2</sub>-B. Les clichés sont présentés sur les figures 9A et 9B.

Figure 9A : micrographie en coupe de la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-B (échelle 20  $\mu$ m).

Figure 9B : micrographie en coupe de la  
20 membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-C (échelle 3  $\mu$ m).

On observe des inclusions sphériques de taille plus petite (1  $\mu$ m) et réparties de manière homogène dans la membrane quand on utilise un surfactant non ionique PVBu-SiO<sub>2</sub>-C. L'utilisation de ce  
25 type de surfactant gère l'organisation micronique de la membrane en augmentant la compatibilité surfactant/silice/polymère.

La figure 10 présente les diagrammes de diffraction au bas angles de ces deux membranes. Le

diagramme du haut est le diagramme pour la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-B : CTAB et le diagramme du bas est le diagramme pour la membrane PVBu-SiO<sub>2</sub>-C : Brij®30.

- 5 Ce diffractogramme met en évidence une organisation mésoporeuse avec une mésostructure plus fine dans le cas de PVBu-SiO<sub>2</sub>-B. Mais dans ce cas, il apparaît une séparation de phase du silicate vu le caractère ionique en surface.



## BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. Alberti and M. Casciola Solid state protonic conductors, present main applications and  
5 future prospects, *Solid State Ionics* 2001, 145, 3-16.
- (2) B. Bonnet, D. J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio and E. Ramunni Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell,  
10 *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2000, 3, 87-92.
- (3) P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon and J. Y. Sanchez Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell  
15 (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid, *Journal of Membrane Science* 2001, 185, 59-71.
- (4) N. Miyake, J. S. Wainright and R. F. Savinell Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica  
20 hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications - I. Proton conductivity and water content, *Journal of the Electrochemical Society* 2001, 148, A898-A904.
- (5) C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Arico, P. Creti, V. Baglio and V. Antonucci Composition  
25 Nafion/zirconium phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature, *Electrochemical & Solid-State Letters* 2001, 4, A31-A34.
- (6) J. M. Fenton, H. R. Kunz and J.-C. Lin,  
30 Improved membrane electrode assemblies using ionic composite membranes for fuel cells, 2002, WO0223646.

(7) O. J. Murphy and A. J. Cisar ,Composite membrane suitable for use in electrochemical devices, 2000, WO00063995.

(8) K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger and A. B. Bocarsly Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140 degrees C, *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149, A256-A261.

(9) B. Baradie, J. P. Dodelet and D. Guay Hybrid Nafion (R)-inorganic membrane with potential applications for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2000, 489, 101-105.

(10) M. A. Harmer, Q. Sun, A. J. Vega, W. E. Farneth, A. Heidekum and W. F. Hoelderich Nafion resin-silica nanocomposite solid acid catalysts. Microstructure-processing-property correlations, *Green Chemistry* 2000, 2, 7-14.

(11) D. J. Jones and J. Roziere Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science* 2001, 185, 41-58.

(12) K. A. Mauritz and J. T. Payne [Perfluorosulfonate ionomer]/silicate hybrid membranes via base-catalyzed in situ sol-gel process for tetraethylorthosilicate, *Journal of Membrane Science* 2000, 168, 39-51.

(13) S. P. Nunes and R. A. Zoppi Electrochemical impedance studies of hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by

sol-gel reaction from solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998, 445, 39-45.

(14) E. Peled, T. Duvdevani, A. Melman and A. Aharon, Fuel Cell with proton conducting membrane,  
5 2001, WO 0154216.

(15) P. Staiti Proton conductive membranes constituted of silicotungstic acid anchored to silica-polybenzimidazole matrices, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2001, 4, 181-186.

10 (16) H. T. Wang, B. A. Holmberg, L. M. Huang, Z. B. Wang, A. Mitra, J. M. Norbeck and Y. S. Yan Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes, *Journal of Materials Chemistry* 2002, 12, 834-837..

15 (17) M. Watanabe and P. Stonehart, Polymer solid-electrolyte composition and electrochemical cell using the composition, 1996, US5523181.

(18) J. Kerres, G. Schafer and N. Nicoloso, Proton-conducting ceramic/polymer membrane for range up  
20 to 300 C, 2002, US02093008.

(19) J. Roziere, D. Jones, L. Tchicaya Boukary and B. Bauer, Matériau hybride, utilisation dudit matériau hybride et procédé de sa fabrication, 2000, WO 0205370.

25 (20) I. Honma, High temperature proton conductive organic-inorganic composite membranes and their manufacture, 2000, JP00090946.

(21) U. L. Stangar, N. Groselj, B. Orel, A. Schmitz and P. Colomban Proton-conducting sol-gel  
30 hybrids containing heteropoly acids, *Solid State Ionics* 2001, 145, 109-118.

- (22) Y. Park and M. Nagai Proton exchange nanocomposite membranes based on 3-glycidoxypyltrimethoxysilane, silicotungstic acid and alpha-zirconium phosphate hydrate, *Solid State Ionics* 2001, 145, 149-160.
- (23) F. M. Vichi, M. T. Colomer and M. A. Anderson Nanopore ceramic membranes as novel electrolytes for proton exchange membranes, *Electrochemical & Solid-State Letters* 1999, 2, 313-316.
- (24) M. T. Colomer and M. A. Anderson High porosity silica xerogels prepared by a particulate sol-gel route: pore structure and proton conductivity, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 290, 93-104.
- (25) A. Sayari and S. Hamoudi Periodic mesoporous silica-based organic - Inorganic nanocomposite materials, *Chemistry of Materials* 2001, 13, 3151-3168.
- (26) A. Matsuda, Y. Nono, T. Kanzaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago and T. Minami Proton conductivity of acid-impregnated mesoporous silica gels prepared using surfactants as a template, *Solid State Ionics* 2001, 145, 135-140.
- (27) S. Nishiwaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago and T. Minami Preparation and proton conductivity of surfactant-templated mesoporous silica gels impregnated with protonic acids, *Journal of the American Ceramic Society* 2000, 83, 3004-3008.
- (28) A. Matsuda, T. Kanzaki, K. Tadanaga, T. Kogure, M. Tatsumisago and T. Minami Sol-gel derived porous silica gels impregnated with sulfuric acid - Pore structure and proton conductivities at medium

temperatures, *Journal of the Electrochemical Society* 2002, 149, E292-E297.

(29) I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, F. Mohino, J. Perez-Pariente and E. Sastre A novel synthesis  
5 route of well ordered, sulfur-bearing MCM-41 catalysts involving mixtures of neutral and cationic surfactants, *Microporous & Mesoporous Materials* 2001, 44, 295-302.

(30) D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka and G. D. Stucky Direct  
10 syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups, *Chemistry of Materials* 2000, 12, 2448-2459.

(31) M. H. Lim, C. F. Blanford and A. Stein  
15 Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts, *Chemistry of Materials* 1998, 10, 467-+.

(32) R. J. P. Corriu, L. Datas, Y. Guari, A. Mehdi, C. Reye and C. Thieuleux Ordered SBA-15  
20 mesoporous silica containing phosphonic acid groups prepared by a direct synthetic approach, *Chemical Communications* 2001, 763-764.

(33) S. Mikhailenko, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah and S. Kaliaguine Solid electrolyte  
25 properties of sulfonic acid functionalized mesostructured porous silica, *Microporous & Mesoporous Materials* 2002, 52, 29-37.

(34) GJD. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin. Chemical strategies to design textured  
30 materials : From microporous and mesoporous oxides to

nanonetworks and hierarchical structures, *Chemical Reviews*, 102(11) : 4093-4138, 2002 Nov.

REVENDEICATIONS

1. Matériau hybride organique-inorganique comprenant deux phases :

- une première phase minérale comprenant un  
5 réseau mésoporeux structuré à porosité ouverte ; et
- une deuxième phase organique comprenant un polymère organique, ladite phase organique n'étant essentiellement pas présente à l'intérieur des pores du réseau mésoporeux structuré.

10 2. Matériau selon la revendication 1, comprenant en outre une troisième phase, à l'intérieur des pores, constituée par au moins un agent tensioactif.

15 3. Matériau selon la revendication 1, dans lequel la phase minérale et la phase organique sont continues et entremêlées.

4. Matériau selon la revendication 1, dans lequel la phase minérale est discontinue et dispersée dans la phase organique qui est continue.

20 5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase minérale présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur les surfaces de ses pores.

25 6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase organique présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

30 7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 6, dans lequel la troisième phase constituée par au moins un agent tensioactif présente des fonctions conductrices et/ou hydrophiles.

8. Matériau selon la revendication 5 ou 6, dans lequel lesdites fonctions conductrices sont choisies parmi les groupes échangeurs de cations.

5 9. Matériau selon la revendication 8, dans lequel lesdits groupes échangeurs de cations sont choisis parmi les groupes suivants :  $\text{SO}_3\text{M}$  ;  $-\text{PO}_3\text{M}_2$  ;  $-\text{COOM}$  ; et  $\text{B}(\text{OM})_2$  ; où M représente l'hydrogène, un cation métallique monovalent, ou  $^+\text{NR}^1_4$ , où chaque  $\text{R}^1$  représente indépendamment un hydrogène, un radical  
10 alkyle ou un radical aryle.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel lesdites fonctions conductrices sont choisies parmi les groupes échangeurs d'anions.

15 11. Matériau selon la revendication 10, dans lequel lesdits groupes échangeurs d'anions sont choisis parmi les groupes suivants : pyridyle, imidazolyle, pyrazolyle ; triazolyle ; les radicaux de formule  $^-\text{NR}^2_3\text{X}^-$ , où X représente un anion comme par  
20 exemple F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{H}$  ou OR, R étant un radical alkyle ou un radical aryle, et où chaque  $\text{R}^2$  représente indépendamment un hydrogène, un radical alkyle, ou un radical aryle ; et les radicaux basiques aromatiques ou non aromatiques contenant au moins un  
25 radical choisi parmi les radicaux imidazole, vinylimidazole, pyrrazole, oxazole, carbazole, indole, isoindole, dihydrooxazole, isooxazole, thiazole, benzothiazole, isothiazole, benzoimidazole, indazole, 4,5-dihydropyrazole, 1,2,3-oxadiazole, furazane,  
30 1,2,3-thiadiazole, 1,2,4-thiadiazole,



1,2,3-benzotriazole, 1,2,4-triazole, tetrazole, pyrrole, aniline, pyrrolidine, et pyrrazole.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase  
5 minérale est constituée par au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de métaux, les oxydes de métalloïdes et les oxydes mixtes de ceux-ci.

13. Matériau selon la revendication 12, dans lequel ledit oxyde est choisi parmi les oxydes de  
10 silicium, titane, zirconium, hafnium, aluminium, tantale, étain, terres rares telles que europium, cérium, lanthane et gadolinium, et les oxydes mixtes de ceux-ci.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le réseau  
15 mésoporeux présente une structure organisée avec un motif de répétition.

15. Matériau selon la revendication 14, dans lequel le réseau mésoporeux présente une structure  
20 cubique, hexagonale, lamellaire, vermiculaire, vésiculaire ou bicontinue.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la taille des pores est de 1 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm.

25 17. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère organique est un polymère thermostable.

18. Matériau selon la revendication 17, dans lequel le polymère organique est choisi parmi les  
30 polyéthercétone (PEK, PEEK, PEEKK) ; les polysulfones (PSU) ; les polyéthersulfones ; les

polyphényléthersulfones (PPSU) ; les copolymères  
styrène/éthylène (SES), styrène/butadiène (SBS),  
styrène/isoprène (SIS) ; les polyphénylènes, tels que  
les poly(sulfure de phénylène) et les poly(oxyde de  
5 phénylène) ; les polyimidazoles, tels que les  
polybenzimidazoles (PBI) ; les polyimides (PI) ; les  
polyamideimides (PAI) ; les polyanilines ; les  
polypyrroles ; les polysulfonamides ; les  
polypyrazoles, tels que les polybenzopyrazoles ; les  
10 polyoxazoles, tels que les polybenzoxazoles ; les  
polyéthers, tels que les poly(oxyde de tétraméthylène)  
et les poly(oxyde d'hexaméthylène) ; les poly(acide  
(méth)acryliques) ; les polyacrylamides ; les  
polyvinyles, tels que les poly(esters de vinyle), par  
15 exemple les polyvinylacétates, les polyvinylformates,  
les polyvinylpropionates, les polyvinylaurates, les  
polyvinylpalmitates, les polyvinylstéarates, les  
polyvinyltriméthylacétate, les polyvinylchloroacétates,  
les polyvinyl trichloroacétates, les polyvinyl  
20 trifluoroacétates, les polyvinylbenzoates les  
polyvinylpivalates, les polyvinylalcools ; les résines  
acétales, telles que les polyvinylbutyrales ; les  
polyvinylpyridines ; les polyvinylpyrrolidones ; les  
polyoléfines, telles que les polyéthylènes, les  
25 polypropylènes, les polyisobutylènes ; les poly(oxyde  
de styrène) ; les résines fluorées et les  
polyperfluorocarbones, tels que les  
polytétrafluoroéthylènes (PTFE) ; les poly(fluorure de  
vinylidènes) (PVDF) ; les polychlorotrifluoroéthylènes  
30 (PCTFE) ; les polyhexafluoropropènes (HFP) ; les  
perfluoroalcoxydes (PFA) ; les polyphosphazènes ; les

élastomères siliconés ; les copolymères séquencés comprenant au moins une séquence constituée par un polymère choisi parmi les polymères ci-dessus.

5 19. Matériau selon l'une quelconque des revendications 2 à 18, dans lequel l'agent tensioactif est choisi parmi : les surfactants, tels que les sels d'alkyltriméthylammonium, d'alkylphosphates et d'alkylsulfonates ; les acides comme l'acide dibenzoyltartrique, l'acide maléique, les acides gras à  
10 chaîne longue ; les bases comme l'urée et les amines à chaîne longue ; les phospholipides ; les copolymères doublement hydrophiles dont l'amphiphilie est générée in situ par interaction avec un substrat ; les copolymères multiblocs amphiphiles comportant au moins  
15 un bloc hydrophobe associé à au moins un bloc hydrophile.

20 20. Membrane comprenant le matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, éventuellement déposé sur un support.

21. Electrode comprenant le matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

22. Pile à combustible comprenant au moins une membrane selon la revendication 20 et/ou une électrode selon la revendication 21.

25 23. Procédé de préparation du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel on réalise les étapes suivantes :

a) - on prépare une solution, dans un solvant, d'un précurseur minéral A destiné à constituer  
30 la phase minérale mésoporeuse, et éventuellement on l'hydrolyse et on la laisse mûrir ;

b) on prépare une solution dans un solvant, d'un agent tensioactif D, texturant de la phase minérale mésoporeuse ;

5 c) - on prépare une solution dans un solvant, d'un polymère organique E ;

d) - on ajoute, à l'issue des étapes a), b) et c), la solution d'agent texturant D à la solution de polymère organique E et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation au mélange des solutions d'agent  
10 tensioactif D et de polymère organique E obtenu la solution de précurseur minéral A ; ou bien

on ajoute la solution de précurseur A à la solution d'agent tensioactif D et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation la solution de polymère  
15 organique E ;ou bien

on ajoute la solution de précurseur A à la solution de polymère organique E et on homogénéise, puis on ajoute sous agitation la solution d'agent  
tensioactif D ;

20 moyennant quoi, on obtient une solution hybride organique-inorganique ;

et on laisse éventuellement mûrir la solution hybride organique-inorganique ainsi obtenue ;

e) - on dépose ou on imprègne la solution  
25 hybride organique-inorganique sur un support ;

f) - on réalise une évaporation des solvants dans des conditions contrôlées de pression, de température et d'humidité ;

g) - on effectue un traitement thermique  
30 pour réaliser une consolidation du matériau déposé ou imprégné ;

h) - on élimine éventuellement, totalement ou partiellement, le tensioactif D ;

i) - on sépare ou on élimine éventuellement le support.

5           24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel on ajoute en outre un agent chélatant B à la solution de précurseur minéral A.

10           25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 24, dans lequel on ajoute en outre à la solution de précurseur minéral A, un composé C, porteur, d'une part, de fonctions conductrices et/ou hydrophiles et/ou de fonctions précurseurs de fonctions conductrices et/ou hydrophiles, et, d'autre part, de fonctions susceptibles de se lier à la surface des  
15 pores du réseau mésoporeux.

20           26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel le procédé comprend en outre une étape finale de traitement pour libérer ou générer des fonctions conductrices et/ou hydrophiles sur la surface des pores du matériau.

25           27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, dans lequel on laisse mûrir la solution A à une température de 0°C à 300°C, de préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à  $5 \cdot 10^6$  Pa, de préférence de 1 000 Pa à  $2 \cdot 10^5$  Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

30           28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, dans lequel on laisse mûrir la solution hybride organique-inorganique obtenue dans l'étape d) à une température de 0 à 300°C, de

préférence de 20°C à 200°C ; à une pression de 100 Pa à  $5 \cdot 10^6$  Pa, de préférence de 1 000 Pa à  $2 \cdot 10^5$  Pa ; pendant une durée de quelques minutes à quelques jours, de préférence d'une heure à une semaine.

5           29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans lequel on évapore les solvants à une température de 0 à 300°C, de préférence de 10°C à 160°C ; à une humidité relative (HR) de 0 à 100 %, de préférence de 20 à 95 %.

10           30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, dans lequel, dans l'étape e), le dépôt ou l'imprégnation de la solution hybride organique-inorganique sur un support est réalisé par un procédé choisi parmi le procédé de dépôt par enduction  
15 centrifuge dit « spin-coating », le procédé de dépôt par trempage-retrait dit « dip-coating », le procédé de dépôt par enduction laminaire dit « meniscus-coating », le procédé de dépôt par pulvérisation dit « spray-coating », le procédé de dépôt par coulée et le procédé  
20 de dépôt par évaporation.

1/5

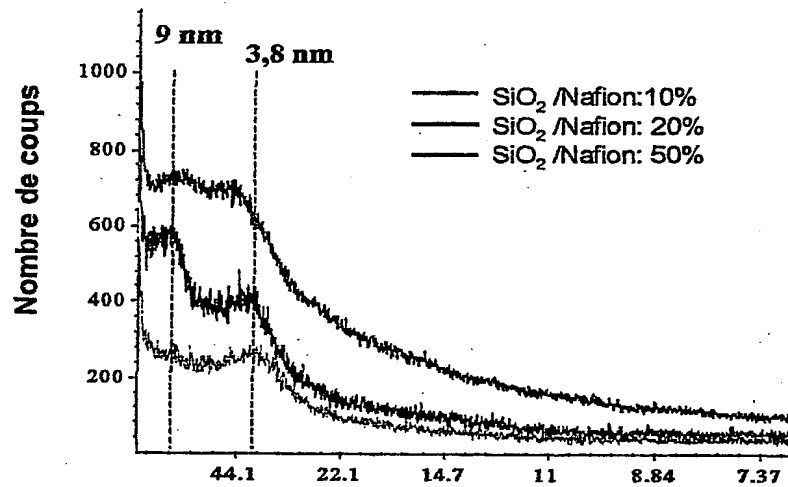


FIG. 1

FIG. 2A

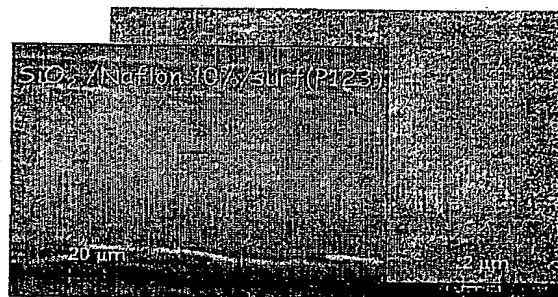


FIG. 2B

FIG. 2C

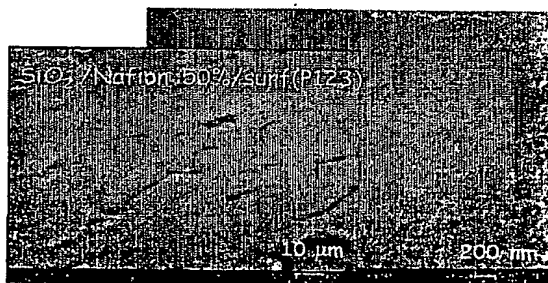


FIG. 2D

2/5

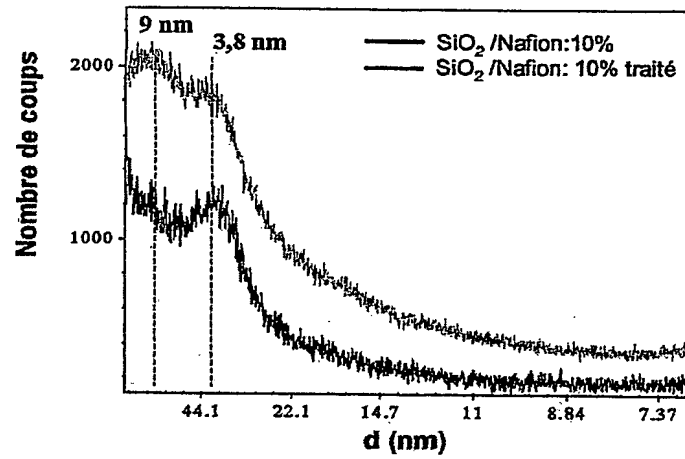


FIG. 3

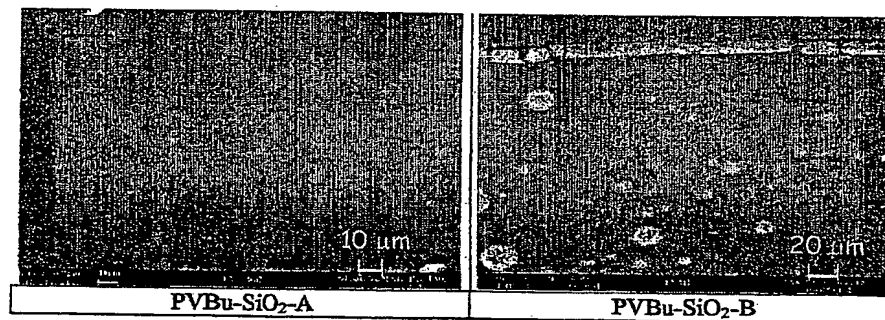


FIG. 4A

FIG. 4B



3/5

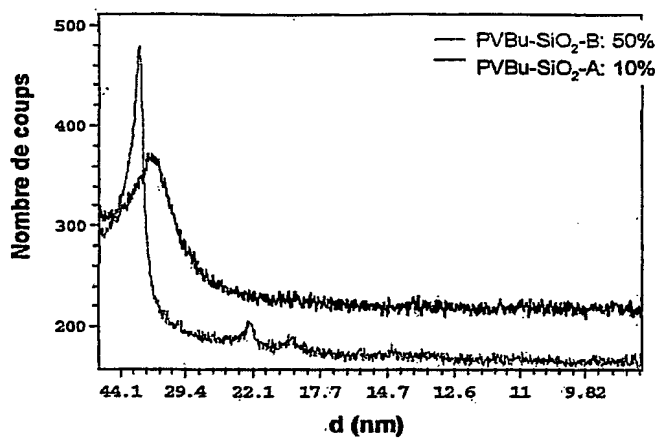


FIG. 5

FIG. 6A

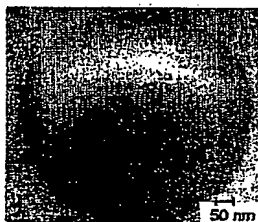
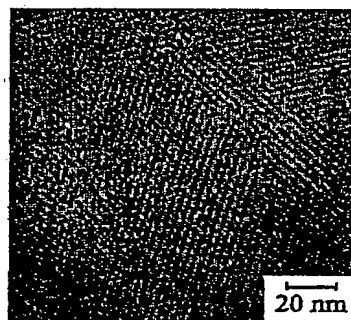


FIG. 6B

FIG. 6C



4/5

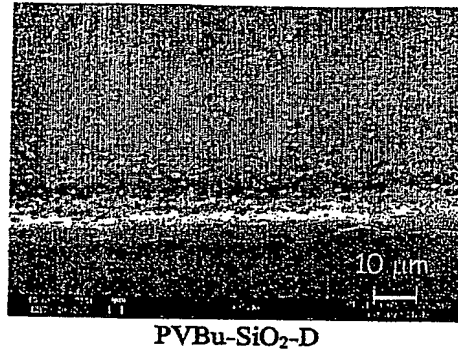


FIG. 7A

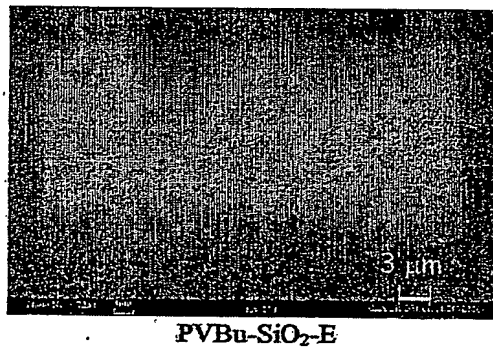


FIG. 7B

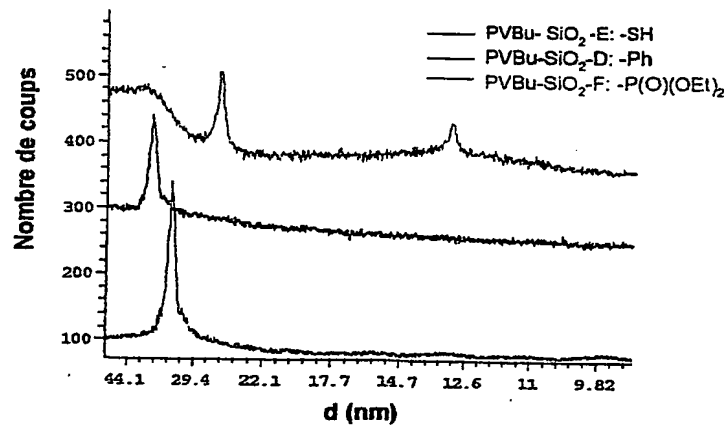


FIG. 8

5/5

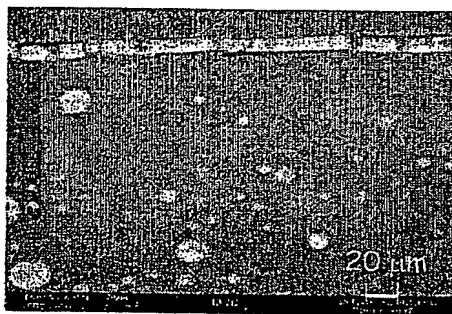
PVBu-SiO<sub>2</sub>-B

FIG. 9A

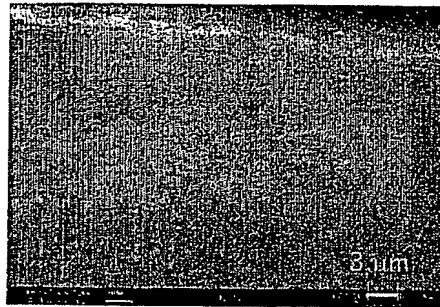
PVBu-SiO<sub>2</sub>-C

FIG. 9B

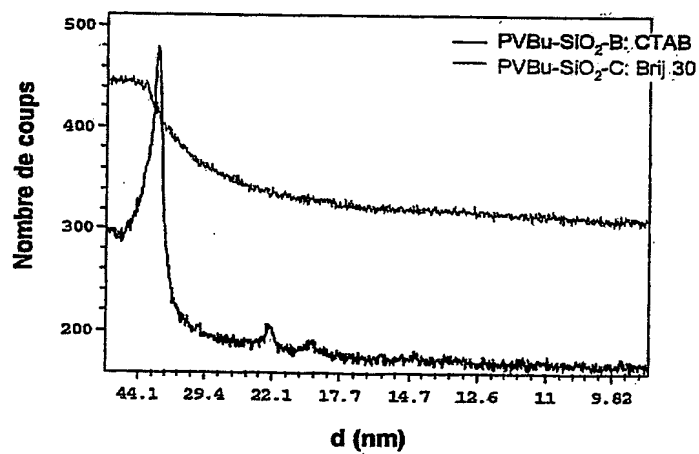


FIG. 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR2004/050025

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08J5/22 C08L101/12 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08L H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/05370 A (BAUER BERND ;FUMA TECH GMBH (DE); JONES DEBORAH (FR); ROZIERE JACQ) 17 January 2002 (2002-01-17) cited in the application page 2, line 20 - page 24, line 17; claims; figures	1-30
X	WO 92/06775 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 30 April 1992 (1992-04-30) page 3, line 15 - page 8, line 21; claims; examples	1-20
X	WO 02/41043 A (UNIV CALIFORNIA) 23 May 2002 (2002-05-23) page 7, paragraph 17 - page 31, paragraph 85; claims; figures	1-20, 23-30
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 2004

Date of mailing of the international search report

29/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR2004/050025

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/12994 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ;TEMPLIN MARKUS (DE); WIESNER ULRICH BERND) 18 March 1999 (1999-03-18) page 1, lines 7-21 page 3, line 1 - page 20, line 9; claims; figures; examples	1-20, 23-30
X	DE 42 25 952 A (UNIV SCHILLER JENA) 10 February 1994 (1994-02-10) page 2, line 3 - page 3, line 33; claims; examples	1, 3
X	LACONTI A B ET AL: "Proton exchange membrane electrochemical capacitors and fuel cells for pulse power applications" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL POWER SOURCES SYMPOSIUM. CHERRY HILL, NJ., JUNE 22 - 25, 1992, NEW YORK, IEEE, US, vol. SYMP. 35, 22 June 1992 (1992-06-22), pages 298-301, XP010103434 ISBN: 0-7803-0552-3 page 298, left-hand column, line 1 - page 301, right-hand column, paragraph 1; figures	1, 20-22
X	US 6 270 846 B1 (BRINKER C JEFFREY ET AL) 7 August 2001 (2001-08-07)  column 2, line 19 - column 4, line 11 column 5, line 45 - column 6, line 8; claims	1-3, 5-20, 23-30
X	WO 00/77080 A (KERRES JOCHEN ;NICOLOSO NORBERT (DE); UNIV STUTTGART INST FUER PHY) 21 December 2000 (2000-12-21) page 1, paragraph 1 page 2, line 2 - page 6, line 3; claims	1, 4, 20-22
X	WO 01/84657 A (KERRES JOCHEN ;UNIV STUTTGART (DE)) 8 November 2001 (2001-11-08) page 1, lines 8-21 page 3, line 19 - page 7, line 7; claims; figures	1, 4, 20-22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 05, 12 May 2003 (2003-05-12) & JP 2003 016834 A (KAGAWA INDUSTRY SUPPORT FOUNDATION;KONDO KAGAKU KOGYO KK), 17 January 2003 (2003-01-17) abstract	1, 20-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR2004/050025

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0205370	A	17-01-2002	FR 2811323 A1	11-01-2002
			AU 8580401 A	21-01-2002
			CA 2415355 A1	06-01-2003
			WO 0205370 A1	17-01-2002
			EP 1301958 A1	16-04-2003
			US 2004053060 A1	18-03-2004
WO 9206775	A	30-04-1992	FR 2668077 A1	24-04-1992
			DE 69112076 D1	14-09-1995
			DE 69112076 T2	11-04-1996
			DK 555269 T3	08-01-1996
			EP 0555269 A1	18-08-1993
			ES 2077249 T3	16-11-1995
			WO 9206775 A1	30-04-1992
			JP 6502116 T	10-03-1994
			US 5342521 A	30-08-1994
WO 0241043	A	23-05-2002	AU 2007702 A	27-05-2002
			US 2002065366 A1	30-05-2002
			WO 0241043 A2	23-05-2002
WO 9912994	A	18-03-1999	DE 19738913 A1	11-03-1999
			WO 9912994 A1	18-03-1999
			US 6592991 B1	15-07-2003
DE 4225952	A	10-02-1994	DE 4225952 A1	10-02-1994
US 6270846	B1	07-08-2001	NONE	
WO 0077080	A	21-12-2000	DE 19919988 A1	02-11-2000
			CA 2372693 A1	21-12-2000
			WO 0077080 A1	21-12-2000
			EP 1181327 A1	27-02-2002
			US 2002093008 A1	18-07-2002
WO 0184657	A	08-11-2001	DE 10021106 A1	08-11-2001
			AU 6007001 A	12-11-2001
			BR 0110561 A	30-12-2003
			CA 2408381 A1	01-11-2002
			CN 1427864 T	02-07-2003
			WO 0184657 A2	08-11-2001
			DE 10191702 D2	22-05-2003
			EP 1282657 A2	12-02-2003
			JP 2003532756 T	05-11-2003
JP 2003016834	A	17-01-2003	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR2004/050025

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08J5/22 C08L101/12 H01M8/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J C08L H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/05370 A (BAUER BERND ; FUMA TECH GMBH (DE); JONES DEBORAH (FR); ROZIERE JACQ) 17 janvier 2002 (2002-01-17) cité dans la demande page 2, ligne 20 - page 24, ligne 17; revendications; figures	1-30
X	WO 92/06775 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 30 avril 1992 (1992-04-30) page 3, ligne 15 - page 8, ligne 21; revendications; exemples	1-20
X	WO 02/41043 A (UNIV CALIFORNIA) 23 mai 2002 (2002-05-23) page 7, alinéa 17 - page 31, alinéa 85; revendications; figures	1-20, 23-30
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Otegui Rebollo, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR2004/050025

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99/12994 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ;TEMPLIN MARKUS (DE); WIESNER ULRICH BERND) 18 mars 1999 (1999-03-18) page 1, ligne 7-21 page 3, ligne 1 - page 20, ligne 9; revendications; figures	1-20, 23-30
X	DE 42 25 952 A (UNIV SCHILLER JENA) 10 février 1994 (1994-02-10) page 2, ligne 3 - page 3, ligne 33; revendications; exemples	1, 3
X	LACONTI A B ET AL: "Proton exchange membrane electrochemical capacitors and fuel cells for pulse power applications" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL POWER SOURCES SYMPOSIUM. CHERRY HILL, NJ., JUNE 22 - 25, 1992, NEW YORK, IEEE, US, vol. SYMP. 35, 22 juin 1992 (1992-06-22), pages 298-301, XP010103434 ISBN: 0-7803-0552-3 page 298, colonne de gauche, ligne 1 - page 301, colonne de droite, alinéa 1; figures	1, 20-22
X	US 6 270 846 B1 (BRINKER C JEFFREY ET AL) 7 août 2001 (2001-08-07)  colonne 2, ligne 19 - colonne 4, ligne 11 colonne 5, ligne 45 - colonne 6, ligne 8; revendications	1-3, 5-20, 23-30
X	WO 00/77080 A (KERRES JOCHEN ;NICOLOSO NORBERT (DE); UNIV STUTTGART INST FUER PHY) 21 décembre 2000 (2000-12-21) page 1, alinéa 1 page 2, ligne 2 - page 6, ligne 3; revendications	1, 4, 20-22
X	WO 01/84657 A (KERRES JOCHEN ;UNIV STUTTGART (DE)) 8 novembre 2001 (2001-11-08) page 1, ligne 8-21 page 3, ligne 19 - page 7, ligne 7; revendications; figures	1, 4, 20-22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 05, 12 mai 2003 (2003-05-12) & JP 2003 016834 A (KAGAWA INDUSTRY SUPPORT FOUNDATION;KONDO KAGAKU KOGYO KK), 17 janvier 2003 (2003-01-17) abrégé	1, 20-22



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements

membres de familles de brevets

PCT/FR2004/050025

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0205370	A	17-01-2002	FR 2811323 A1	11-01-2002
			AU 8580401 A	21-01-2002
			CA 2415355 A1	06-01-2003
			WO 0205370 A1	17-01-2002
			EP 1301958 A1	16-04-2003
			US 2004053060 A1	18-03-2004
WO 9206775	A	30-04-1992	FR 2668077 A1	24-04-1992
			DE 69112076 D1	14-09-1995
			DE 69112076 T2	11-04-1996
			DK 555269 T3	08-01-1996
			EP 0555269 A1	18-08-1993
			ES 2077249 T3	16-11-1995
			WO 9206775 A1	30-04-1992
			JP 6502116 T	10-03-1994
			US 5342521 A	30-08-1994
WO 0241043	A	23-05-2002	AU 2007702 A	27-05-2002
			US 2002065366 A1	30-05-2002
			WO 0241043 A2	23-05-2002
WO 9912994	A	18-03-1999	DE 19738913 A1	11-03-1999
			WO 9912994 A1	18-03-1999
			US 6592991 B1	15-07-2003
DE 4225952	A	10-02-1994	DE 4225952 A1	10-02-1994
US 6270846	B1	07-08-2001	AUCUN	
WO 0077080	A	21-12-2000	DE 19919988 A1	02-11-2000
			CA 2372693 A1	21-12-2000
			WO 0077080 A1	21-12-2000
			EP 1181327 A1	27-02-2002
			US 2002093008 A1	18-07-2002
WO 0184657	A	08-11-2001	DE 10021106 A1	08-11-2001
			AU 6007001 A	12-11-2001
			BR 0110561 A	30-12-2003
			CA 2408381 A1	01-11-2002
			CN 1427864 T	02-07-2003
			WO 0184657 A2	08-11-2001
			DE 10191702 D2	22-05-2003
			EP 1282657 A2	12-02-2003
			JP 2003532756 T	05-11-2003
JP 2003016834	A	17-01-2003	AUCUN	